

Alpine Phosphate.Von **J. Gamper.****I. Blauspath von Steiermark.**

Roth gibt in seiner Arbeit „über den Serpentin und die geneischen Beziehungen desselben“ (Berliner Akademie der Wissenschaften, am 30. April 1868 p. 329) folgende Hypothese über die Paragenese von Thonerde-Phosphaten.

„Die Nichtsilicate, welche vom Kalk und Dolomit abgesehen, in den plutonischen Gebirgsarten stets in viel geringerer Menge vorhanden sind, als die Silicate, liefern bei der Verwitterung Lösungen, welche auf die Silicate und deren Verwitterungsproducte einwirken. Hier sind zunächst die Phosphate und Sulphurete zu nennen, und unter den ersteren ist der phosphorsaure Kalk hervorzuheben, enthalten in dem weit verbreiteten, in kohlsaurem Wasser löslichen Apatite.

Nach den Versuchen von P. Thenàrd (C. R. 46, 212, 1858) setzt sich gelöster phosphorsaurer Kalk in Berührung mit Thon zu phosphorsaurer Thonerde um. Nach Warington (Chem. Soc. J. (2) 4, 496. 1866) entziehen Thonerde und Eisenoxydhydrat der Lösung des phosphorsauren Kalkes in kohlsaurem Wasser den grössten Theil der Phosphorsäure. Auf diese Weise bildet sich als Product der Verwitterung phosphorsaure Thonerde.

Aus der Gruppe der Sulphurete tritt als verbreitetstes Mineral der Kies hervor. Er liefert bei der Verwitterung schwefelsaure Lösungen, welche die Bildung von schwefelsaurer Thonerde veranlassen. Dasselbe bewirken Lösungen von Gyps und schwefelsaurer Magnesia. Wird die gelöste schwefelsaure Thonerde durch die in allen Wässern enthaltenen Carbonate zu unlöslichen Verbindungen ausgefällt, so kann ein Theil des Thonerdephosphates, welches in Kohlensäure und Alcalibicarbonat enthaltendem Wasser löslich ist, in Lösung fortgeführt und unter Umständen wieder abgesetzt werden.“

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob und in wie weit diese Hypothesen von Roth zur Erklärung der Entstehung

des Blauspathes auf den alpinen Lagerstätten von Krieglach und Fischbach anwendbar sind.

Ich legte mir die Frage vor, in welchem Nebengestein dieses Thonerde-Magnesiaphosphat — welches ob seiner Seltenheit und wegen seiner chemischen Zusammensetzung eines besonderen Interesses würdig ist — vorkommt. Auch war der Vermuthung Raum gegeben, dass in der Gesellschaft des Lazulithes nächst Krieglach und Fischbach andere Phosphate — vielleicht Apatit, Peganit, Wawellit, Fischerit — auftreten.

Meine geologischen Untersuchungen dieser Blauspathfundstätten ergaben folgende Resultate:

Der Lazulith des Giesshübler Holzschlages unweit Ratten wurde von mir nicht nur auf secundärer Lagerstätte in losen Quarzitfragmenten, sondern auch auf seinem primären Fundort vorgefunden.

Der stahlgraue, feingerippte Thonglimmerschiefer, welcher die dichtbewaldeten Höhen der nächsten Umgebung zusammensetzt, ist von zahlreichen Quarzadern durchschwärmt.

Ein solcher Quarzgang ist auf dieser Lagerstätte das Muttergestein des Blauspathes. In dem einen Holzschlage, welcher der Kuppe des Giesshübler Kogels am nächsten liegt, erscheint im anstehenden Quarzfelsen ein fast handbreiter lasurblauer Lazulithgang, welcher sich bei seinem Hinabstreichen nach abwärts in kleinere Streifen und Stückchen auflöst. Die letzten Spuren des Blauspathes sind in der Nähe eines Bauernhauses, „zum Dissauer“ genannt, sichtbar.

An diesem Punkte liegen auf dem Felde und im Gestrüppe zahlreiche Quarzbrocken herum, in welchen feine Lazulith-Pünktchen und langgestreckte Fasern eingestreut sind. Hie und da enthalten auch diese Quarzitfragmente kleine Hohlräume, welche mit dünnen, nadelförmigen Bergkryställchen ausgekleidet sind. Auch sind in diesen Quarzfelsen, welche schneeweisse, zuckerähnliche Farbe haben, kleine durchsichtige oder rauchgraue Quarzkrystalle porphyritisch eingesprengt. Der Lazulith dieser Lagerstätte ist azurblau, wie jenes bekannte Blauspathvorkommen im Rädelsgraben nächst Werfen.

Die genaueste Untersuchung des Nebengesteines auf dieser Fundstätte ergab keine Anzeichen, welche auf ein anderes Thonerdephosphat hinweisen. Auch findet sich hier nicht jenes spatheisensteinähnliche Mineral, welches nächst Werfen in der Gesellschaft des Blauspaths vorkommt. Das Nebengestein des Lazulithes ist auf der Karte als Grauwackeschiefer bezeichnet. Derselbe ist von dem lazulithführenden Thonglimmerschiefer im Fresnitzgraben petrographisch sehr wenig verschieden.

Der dunkelgraue Thonglimmerschiefer im Fresnitzgraben führt zahlreiche Quarzitadern, welche meist parallel zur transversalen Schichtung dieses Gesteines verlaufen.

Dieselben sind oftmals von grösseren und kleineren Pyritkryställchen überstreut und in Folge der Zersetzung dieses Minerals dunkel-

roth oder braunroth gefärbt. Namentlich auf der Lazulithfundstätte kommt Pyrit in Kryställchen vor von der Form $\frac{1}{2} (\infty O2)$. O. Auch trifft man dort zellige Quarzpartien, welche zahlreiche Hohldrücke nach Pyritkrystallen führen. An der Grenze des Thonglimmerschiefers von grauen, feinkrystallinen Kalke,¹⁾ welcher den Gilgkogel am Anfange des Fresnitzgrabens zusammensetzt, kommen im Schiefer liniengrosse Rutilkryställchen vor.

Eine Bauschanalyse zeigte, dass die chemische Zusammensetzung des Thonglimmerschiefers im Fresnitzgraben der des dichten, grünlichgrauen Schiefers von Graubündten sehr nahe steht.

| I. | II. |
|-------------------|-----------------------------|
| $Al_2O_3 = 24.89$ | $Al_2O_3 = 25.01$ |
| $Fe_2O_3 = 12.34$ | $Fe_2O_3 = 12.25$ |
| $CaO = 4.94$ | $CaO = 4.79$ |
| $MgO = 5.61$ | $MgO = 5.72$ |
| — | $K_2O = 1.05$ |
| — | $Na_2O = 2.01$ |
| $SiO_2 = 51.04$ | Verlust als $SiO_2 = 50.17$ |

Bei der ersten Analyse erfolgte die Aufschliessung des Materials durch Zusammenschmelzen mit kohlen-sauren Alkalien; bei der zweiten Bestimmung wurde Fluorammonium angewendet und die Kieselerde aus dem Verluste gerechnet.

Wie im Giesshübler Holzschlage, so ist auch im Fresnitzgraben eine im Thonglimmerschiefergebiete eingelagerte Quarzitader die primäre Lagerstätte des Blauspathes.

Auf dieser Localität erscheint der Lazulith zum ersten Male auf der Berglehne jenseits des Fresnitzgrabens als ein schuhbreites, blaues Band. Dasselbe scheint sich unterhalb des Gipfels fortzusetzen und tritt im Fresnitzgraben auf dem flachen Abhange zum zweiten Male zu Tage. An dieser Stelle ist der Lazulithgang am breitesten. Er löst sich bei seinem Hinabstreichen in schmale Streifen und Stückchen auf und ist zum letzten Male sichtbar in den grossen, anstehenden Quarzfelsen des Bachbettes. Auch im Fresnitzgraben fand ich ausser diesem von NO nach SW streichenden Lazulithgange keine anderen Phosphate. Auch liess sich weder durch chemische Prüfung, noch durch mikroskopische Untersuchungen des Thonglimmerschiefers ein Auftreten von Phosphaten in demselben constatiren.

¹⁾ Dieser Kalk wäre nach den Ergebnissen meiner Analyse gesammelter Handstücke als Dolomit zu bezeichnen. Derselbe ist an der Grenze zum Thonglimmerschiefer von Glimmerschüppchen und Quarzkörnchen durchwebt. Auf den Gilgkogel kommen recht nette Calcitkrystalle und kugelige Krystalldrusen und zellige Kalkgebilde vor.

| | |
|-------------------------|--------|
| Unlöslicher Rückstand = | 0.7 |
| $FeCO_3 =$ | 0.56 |
| $CaCO_3 =$ | 56.19 |
| $MgCO_3 =$ | 43.01. |

Die Lazulithpartien zeigen oftmals eine krummschalige Structur. Sie sind stets von dünnen Muskovittäfelchen umrandet und von Quarzstreifen durchsetzt. Die himmelblauen Lazulithe von Krieglach verlieren ihre Farbe bei der Anfertigung von Dünnschliffen sehr rasch, während die lazurblauen Varietäten von Werfen und Fischbach ihre Farbe selbst im dünnsten Blättchen behalten. Alle Blauspathe werden nur bei sehr lange fortgesetzten Schleifen durchsichtig. Die mikroskopische Untersuchung lehrt, dass oftmals anscheinend ganz reine Blauspätthe innigst von Glimmerschüppchen und Quarztheilchen durchwebt sind. Der Lazulith von Krieglach namentlich zeigt unter dem Mikroskope zahlreiche, netzartig aneinander gereihte Poren und bei gekreuzten Nikols die deutlichste krystalline Structur. Ausserdem erscheinen farblose, opake oder grüne Inselchen und aderähnliche Partien mit schaliger Structur, um welche sich die benachbarte Materie radialfasrig anordnet.

In der unmittelbaren Nähe der Blauspathfundstätte sind im Fresnitzgraben granitähnliche Geschiebe vorhanden, welche von ungemein zahlreichen Turmalinnadeln durchsetzt sind. Dieses Gestein ist ein bald grobkörniges, bald mehr feinkörniges Gemenge von viel Orthoklas mit wenig plagioklastischen Feldspathpartikelchen, rauchgrauen Quarzpartien und öfter ziemlich grossen sechsseitigen Muskowittäfelchen. Die Turmalinkrystalle sind sehr deutlich der Länge nach gestreift und oftmals zerbrochen. Deren Krystallflächen sind sehr unvollkommen entwickelt. Sie sind dunkelschwarz, der Strich ist dunkelgrau. Unter dem Mikroskope zeigen diese Turmaline die charakteristische, sehr starke Farbenabsorption, schichtenweisen Aufbau und wulstige, eingeschlossene Quarzpartien. An einem dieser Geschiebe von Turmalingranit ist eine Spur des Nebengesteines, granatführender gewöhnlicher alter Glimmerschiefer vorhanden.

Will man aus dem geschilderten Typus der Lazulithlagerstätten von Krieglach und Fischbach einen Schluss auf die chemischen Vorgänge ziehen, welche bei der Entstehung des Thonerde-Magnesiaphosphates thätig gewesen sein mögen, so muss man gestehen, dass man bei der Anwendung der Hypothese von Roth in diesem concreten Falle auf nicht geringe Schwierigkeiten stösst.

Lazulith und Quarz sind in Bezug auf ihr geologisches Alter nicht sehr weit von einander verschieden; vielleicht sind dieselben beinahe gleichalterig. Manche Handstücke scheinen selbst dafür zu sprechen, dass der Blauspath noch vor dem Festwerden des Quarzes sich erhärtet habe. An diesen Stücken umschliesst Quarz die krummschaligen Lazulithpartien, diess lässt sich durch Absprengen von Quarztheilchen sehr leicht beweisen, indem diese Partikelchen an der dem Lazulith zugewendeten Seite durchaus keinen Splitterbruch, sondern die deutlichst ausgesprochene krummschalige Structur im negativen Abdrucke zeigen. Diese knollige, krummflächige Structur ist aber für ein Phosphat der Thonerde charakteristisch. Am Lazulith findet man keinerlei Eindrücke von Quarzkrystallen oder Quarzsplittern.

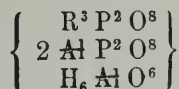
Man könnte sich denken, dass Lazulith und Quarz aus einer und derselben Lösung gefällt worden sind.

Zu berücksichtigen ist ferner die Thatsache, dass frischgefällte, phosphorsaure Thonerde sich während des Uebergehens in den festen

Zustand um fast $\frac{3}{6}$ ihres Volumens zusammenzieht, wobei die Masse von zahlreichen Spalten und Sprüngen durchsetzt wird.

Die Spalten und Sprünge in dem neugebildeten Lazulith wurden sicher von der kieselsäurehaltigen Flüssigkeit auf das Innigste durchdrängt, denn sie sind jetzt gänzlich durch Quarzmasse ausgefüllt, so dass im Phosphate keine leeren Sprünge und auch keine Contractionsformen vorhanden sind. In alle hohlen Räume drang die Quarzmasse buchtartig ein und durchsetzte den Blauspath nach allen Richtungen hin, so dass wir ein inniges Gemenge von Kieselerde und phosphorsaurer Thonerde-Magnesia im derben Lazulithe vor uns haben. Es gehört zu den schwierigsten Aufgaben, auch nur annähernd reines Lazulithmateriale für eine chemische Analyse zu gewinnen. Aus diesem Grunde findet man bei fast allen Analysen des Blauspathes einen Gehalt von Kieselerde angegeben; erst Rammelsberg erkannte, dass derselbe für das Mineral unwesentlich und nur durch diese Verunreinigung durch Quarzmasse zu erklären sei. Ausserdem sind aber die Lazulithpartien nicht nur von Quarz, sondern auch von Kaliglimmer begleitet und durchweht. Namentlich die Grenze zwischen quarzigem Ganggesteine und Lazulith ist immer durch eine Muscovitzone markirt. Dieser Glimmer kann nur durch Contact von Thonerde mit Kieselsäure unter gleichzeitiger Einwirkung einer alkalischen Flüssigkeit sich gebildet haben.

Dass aber Thonerde im Ueberschusse während dieser chemischen Prozesse bei der Lazulithbildung vorhanden gewesen sein musste, zeigt die chemische Constitution des Blauspathes selbst an, denn aus der von Rammelsberg angegebenen chemischen Formel des Blauspathes



ist klar ersichtlich, dass nicht alle Thonerde des Lazulithes an Phosphorsäure gebunden ist.

Thonerde ist in dem Nachbargesteine genügend vorhanden, so dass dieselbe jedenfalls genügte zur Lazulith- und Glimmerbildung. Dass aber schwefelsaure Flüssigkeiten, wie Roth meint, die Lösung derselben bewirkt hätten, ist sicher nicht leicht denkbar, indem weder im Lazulithe, noch im Nachbargesteine Schwefelsäure oder schwefelsäurehaltige Mineralien sind. Auch findet sich in der Nachbarschaft kein secundäres Gypsgebilde.

Dass eine zuströmende Flüssigkeit die Phosphorsäure bei der Entstehung des Blauspathes geliefert habe, ist nothwendig. Ob gelöster Apatit vorhanden gewesen war, oder ein anderes Phosphat, lässt sich nicht entscheiden.

Am auffallendsten ist nur der Umstand, dass an einem Punkte eine verhältnissmässig so grosse Menge eines Phosphats vorhanden ist. An sehr vielen Punkten im Fresnitzgraben sind im Thonglimmerschiefer grössere und kleinere Quarzitadern vorhanden und nur an einem Punkte lässt sich das Vorkommen von Lazulith constatiren.

Dass eine Infiltration von Phosphatlösung auf dem Wege der Lateralsecretion den Lazulithgang gebildet hätte, liesse sich schwer beweisen, denn weder durch chemische Prüfung, noch durch mikroskopische Untersuchungen konnte im Nebengesteine das Vorhandensein von Phosphorsäure oder von Phosphaten constatirt werden. Vielleicht wäre die Thatsache nicht unmöglich, dass eine saline, phosphorsäurehaltige Quelle bei der Entstehung des Blauspathes die wichtigste Rolle gespielt hatte.

II. Lazulith von Zermatt.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen war mir nur die Arbeit übrig gelassen, die alpinen Lazulithvorkommen in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften und namentlich auf ihre Structurverhältnisse zu prüfen, indem bereits von den Autoren Brandes, Fuchs, Smith, Brush, Igelström und Rammelsberg sehr eingehende chemische Untersuchungen vorliegen. Nur von dem Blauspathvorkommen von Zermatt, welches Kenngott in seiner Beschreibung der „Minerale der Schweiz“, p. 363 bespricht, wurde noch keine quantitative Analyse gemacht. Diese zu liefern versuchte ich.

Die mir zur chemischen Untersuchung vorgelegten Handstücke von Zermatt stellen ein grosskörniges krystallinisches Gemenge von hellazurblauem Lazulithe mit weissem Quarze und spärlichen lichten Glimmerblättchen dar. Unter dem Mikroskope zeigt der Lazulith von Zermatt die deutlichste krystalline Structur und schönen Dichroismus.

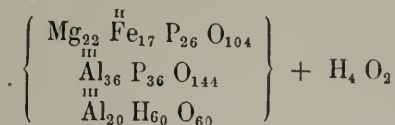
Zufolge meiner chemischen Analysen stellt sich die Zusammensetzung also dar:

| | |
|-----------------|--------------------|
| | $P_2 O_5 = 42.97$ |
| | $Al_2 O_3 = 28.06$ |
| | $Mg O = 8.64$ |
| | $Fe O = 11.91$ |
| | $H_2 O = 5.61$ |
| | 97.18 |
| verunreinigende | $Si O_2 = 3.04$ |
| | 100.23 |

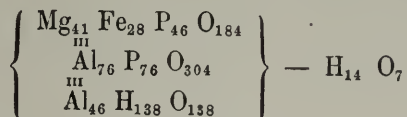
Sieht man von der Quarzmasse ab, welche sich als die mechanisch beigemengte Gangausfüllung selbst durch das sorgfältigste Aussuchen nicht vollständig entfernen lässt, so erhält man folgende Zahlen:

| Atomverhältnisse | | |
|--------------------|----------|--|
| $P_2 O_5 = 44.21$ | $= 0.31$ | |
| $Al_2 O_3 = 28.87$ | $= 0.28$ | |
| $Mg O = 8.89$ | $= 0.22$ | |
| $Fe O = 12.26$ | $= 0.17$ | |
| $H_2 O = 5.77$ | $= 0.32$ | |
| | 100 | |

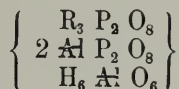
Nach diesen Zahlen lässt sich für den Lazulith von Zermatt folgender Ausdruck ableiten:



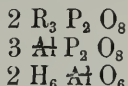
Aus den von Brush und Smith gefundenen Zahlen lässt sich für den Lazulith von North-Carolina eine ähnliche Formel ableiten:



Diese Formel führt, wenn man Mg und Fe als R^{II} zusammenfasst, nicht genau zu der von Rammelsberg angegebenen Formel



sondern annähernd zu einem Ausdrucke, welchen man durch möglichste Verkürzung der oben angegebenen Formel auch für den Lazulith von Zermatt findet. Derselbe lautet:



Während der amerikanische Blauspath einen Abgang von 0.6% Wasser zeigt, ist bei dem Lazulith von Zermatt ein Ueberschuss von Wasser gegen diese letzte Formel vorhanden.

Ausserdem unterscheidet sich der Lazulith von Zermatt vor allen anderen Blauspathen durch einen geringen Thonerdegehalt und durch einen grösseren Gehalt an Eisenoxydul.

Auch der Lazulith von Zermatt ist von Quarztheilchen und Glimmerfitterchen auf das Innigste durchwebt.

Das weisslichgraue Mineralpulver verliert seinen Wassergehalt erst bei sehr lange wirkender Glühhitze. Dabei wird es in Folge der veränderten Oxydationsstufe des Eisens gelblichbraun und es ist sodann in Salpetersäure ziemlich leicht löslich, wobei sich die quarzige Beimengung des Lazulithes als zarte, flockige Kieselerde ausscheidet.

Dünne Splitter verhalten sich vor dem Löthrohre wie Epidot; sie blähen sich blumenkohlähnlich auf und brennen sich weiss. Mit Cobaltsolution befeuchtet und geglüht werden sie schön blau.

Die gelblichbraun gefärbte Schmelze mit kohlen-sauren Alkalien ist in Salpetersäure leicht und vollständig löslich.

Die Aufschliessung des Lazulithes bei der quantitativen Analyse geschah durch Zusammenschmelzen des gut ausgesuchten und sehr fein gepulverten Materiales mit kohlen-saurem Natronkali. Die Bestim-

mung der Phosphorsäure erfolgte, nachdem die Kieselerde abgeschieden war, durch molybdänsaures Ammon und Salpetersäure. Die Entfernung des überschüssigen Molybdäns gelingt erst nach sehr langem Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas, aber vollständig. Der Eisenoxydulgehalt wurde ermittelt durch sehr vorsichtiges Zusammenschmelzen des Mineralpulvers mit Borax. Die Schmelze wurde durch Schwefelsäure und Wasser in einer Kohlensäure-Atmosphäre gelöst und mit übermangansaurem Kali titirt. Zur Controle wurde bei einer andern Analyse das Eisen als Oxyd gewogen und das Oxydul aus dieser Zahl berechnet.